

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147048 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 169/04 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059316

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-076298 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP

(71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 齋藤 正典(SAITO Masanori); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 健(SAWADA Ken); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 新保 紘子(SHIMPO Hiroko); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 阿出川 邦子(ADEGAWA Kuniko); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷凍機用作動流体組成物

(57) Abstract: This working fluid composition for a refrigerator contains: a mixed refrigerant indicated by general formula (A) and containing hydrofluoroethane, difluoromethane, and tetrafluoropropene; and a refrigerant oil containing, as a base oil, at least one type selected from polyol ester, polyvinyl ether, and a polyalkylene glycol compound, said base oil having a carbon/oxygen molar ratio of 2.5-5.8. $C_2H_nF_{6-n}$ (A)(in the formula, n indicates 1 or 2.)

(57) 要約: 本発明の冷凍機用作動流体組成物は、下記一般式 (A) で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンを含む混合冷媒と、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物から選ばれる少なくとも 1 種を基油として含有し、該基油の炭素/酸素モル比が 2.5 以上 5.8 以下である冷凍機油と、を含有する。 $C_2H_nF_{6-n}$ (A) [式中、n は 1 または 2 を示す。]



WO 2013/147048 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は冷凍機用作動流体組成物に関し、より詳しくは、ハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン（「HFC-32」または「R32」とも呼ばれる）及びテトラフルオロプロペンを含む混合冷媒を含む冷凍機用作動流体組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年のオゾン層破壊の問題から、従来冷凍機器の冷媒として使用されてきたCFC（クロロフルオロカーボン）及びHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）が規制の対象となり、これらに代わってHFC（ハイドロフルオロカーボン）が冷媒として使用されつつある。

[0003] HFC冷媒のうち、HFC-134a、R407C、R410Aは、カーエアコン用、冷蔵庫用またはルームエアコン用の冷媒として標準的に用いられている。しかし、これらのHFC冷媒は、オゾン破壊係数（ODP）がゼロであるものの地球温暖化係数（GWP）が高いため、規制の対象となりつつある。これら冷媒の代替候補の一つとしてジフルオロメタンが検討されているが、地球温暖化係数が十分に低くはなく、沸点が低すぎて熱力学的特性が現行の冷凍システムにはそのまま適用できなく、また従来のHFC冷媒に使用されているポリオールエステルやポリビニルエーテルなどの潤滑油（冷凍機油）と相溶しにくいという問題点がある。一方、不飽和フッ化炭化水素類は、ODP及びGWPの双方が非常に小さく、構造によっては不燃性であり、なかでもHFO-1234yfは冷媒性能の尺度である熱力学的特性がHFC-134aとほぼ同等かそれ以上であることから、冷媒としての使用が提案されている（特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開WO 2004／037913号パンフレット

特許文献2：国際公開WO 2005／105947号パンフレット

特許文献3：国際公開WO 2009／057475号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 冷媒と冷凍機油を冷凍システムに適用する場合、冷媒には、環境に悪影響を及ぼさず、熱力学特性が冷凍システムに適合していることが求められる。また、冷媒と冷凍機油との共存下で、両者が相互に溶解すること（相溶性）、熱・化学的安定性に優れること、摺動部材の摩耗を抑制するために油膜が維持されること（潤滑性）などが求められる。

[0006] 不飽和フッ化炭化水素を用いる冷凍システムにおいては、HFCに使用されているポリオールエステル、ポリビニルエーテルなどの冷凍機油が不飽和フッ化炭化水素との相溶性を示すため、これらの冷凍機油が適用可能であると考えられてきた。しかし、本発明者らの検討によれば、不飽和フッ化炭化水素は分子内に不安定な二重結合を有することから、熱・化学的安定性が劣るという課題が明らかになった。

[0007] また、冷媒と冷凍機油との相溶性（以下、場合により単に「相溶性」という。）が求められる理由の一つは、冷凍機器の冷媒循環サイクルにおいては、冷媒圧縮機を潤滑する冷凍機油が冷媒とともにサイクル内を循環するためである。すなわち、冷凍機器において、冷媒に使用する冷凍機油の選択によっては、冷媒と冷凍機油との十分な相溶性が得られず、冷媒圧縮機から吐出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなる。そしてその結果、冷媒圧縮機内の油量が低下して潤滑不良による摩耗や、キャピラリ等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。このことから、冷媒に適合した冷凍機油の選定が重要である。しかし、ジフルオロメタンを用いる冷凍システムにおいては、冷凍機油と相溶しにくいという課題があり、さらに、熱力学特性の問題もある。

[0008] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、ハイドロフルオ

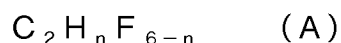
ロエタンと、ジフルオロメタン及び不飽和フッ化炭化水素を含有する冷媒を用いる冷凍システムにおいて、既存システムの大幅な変更を必要とせずに、相溶性及び熱・化学的安定性を達成することが可能な冷凍機用作動流体組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及び特定の不飽和フッ化炭化水素を含有する冷媒と、特定のエステル若しくはエーテルを基油とした冷凍機油を用いることにより、十分に高い相溶性と熱・化学的安定性との双方を高い水準で達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、下記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンを含む冷媒と、

ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物から選ばれる少なくとも1種を基油として含有し、該基油の炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下である冷凍機油と、を含む冷凍機用作動流体組成物を提供する。



[式中、nは1または2を示す。]

[0011] 上記冷媒は、冷媒100質量部に対して、上記ハイドロフルオロエタン5～40質量部、ジフルオロメタン20～60質量部及びテトラフルオロプロペン20～70質量部を含むことが好ましい。

[0012] また、上記の冷媒と冷凍機油の質量比は90：10～30：70であることが好ましい。

[0013] また、ハイドロフルオロエタンが1，1，1，2-テトラフルオロエタンであり、上記冷媒の地球温暖化係数が500以下であることが好ましい。

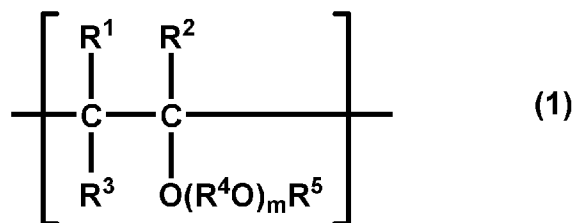
[0014] 上記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリオールエステルを含む場合、該ポリオールエステルの好ましい例として、炭素数4～9の脂肪酸と炭素数4～12の多価アルコールとから合成されるポリオール

エステルを挙げることができる。

[0015] 上記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリアルキレングリコールを含有する場合、該ポリアルキレングリコール化合物の好ましい例として、プロピレンオキサイドの単独重合鎖またはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドの共重合鎖を有し、その両末端の少なくとも一方がエーテル結合で封鎖された化合物を挙げることができる。

[0016] 上記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリビニルエーテルを含有する場合、該ポリビニルエーテルの好ましい例として、下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリビニルエーテルを挙げることができる。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は前記ポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は構造単位毎に同一であっても異なってもよく、一の構造単位において m が2以上である場合には、複数の R^4O は同一でも異なってもよい。]

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及び不飽和フッ化炭化水素を含有する冷媒を用いる冷凍システムにおいて、既存システムの大幅な変更を必要とせずに、相溶性及び熱・化学的安定性を達成することが可能な冷凍機用作動流体組成物を提供することが可能となる。

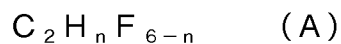
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0019] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、

下記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンを含む冷媒と、

ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物から選ばれる少なくとも１種を基油として含有し、該基油の炭素／酸素モル比が２．５以上５．８以下である冷凍機油と、
を含む。



[式中、nは１または２を示す。]

[0020] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物において、冷媒と冷凍機油との配合割合は特に制限されないが、冷媒と冷凍機油の質量比が９０：１０～３０：７０であることが好ましく、より好ましくは８０：２０～４０：６０である。

[0021] 次に、冷凍機用作動流体組成物の含有成分について詳述する。

[0022] [冷媒]

本実施形態における冷媒は、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンを含む。

[0023] なお、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンは不燃性であることから、その配合比が多いと燃焼性が低くなるが、地球温暖化係数は高くなる。微燃性と不燃性の境界の評価については、確立された方法がなく、国際的に検討されている段階であるが、定性的には不燃性な化合物の割合が増えると混合冷媒も不燃の性質が高まる。

[0024] また、ジフルオロメタン（R32）は、高圧であり、配合比が多いと冷凍機の効率を高めるが、GWPが高くなり、また、冷媒と冷凍機油の相溶性が低下する。

[0025] 一方、テトラフルオロプロペンは地球温暖化係数が極めて低いため、配合比が多いと環境に優しいものとなるが、安定性に劣るため作動流体の安定性

が低下する。

[0026] そこで、本実施形態では、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンと、ジフルオロメタンとテトラフルオロプロペンとを含む混合冷媒とすることにより、各冷媒の短所を補い、長所を活かした好適な冷媒として使用することができる。

[0027] 上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンとしては、1，1，1，2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）あるいはペンタフルオロエタン（HFC-125）が、熱力学特性の点から好ましい。さらに、地球温暖化係数を比較すると、HFC-134aが1300であるのに対し、HFC-125は3400であることから、GWPの低いHFC-134aがより好ましい。一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を用いてもよい。

[0028] テトラフルオロプロペンとしては、2，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）、1，2，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ye）などが挙げられる。中でも、HFO-1234yf及びHFO-1234ze、特にはHFO-1234yfが、冷媒物性の点から好ましい。テトラフルオロプロペンは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を用いてもよい。

[0029] 上記冷媒における各冷媒の含有比率は、冷媒100質量部に対して、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンが5～40質量部、ジフルオロメタンが20～60質量部、テトラフルオロプロペンが20～70質量部であることが好ましく；上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンが10～30質量部、ジフルオロメタンが20～60質量部、テトラフルオロプロペンが20～70質量部であることがより好ましい。なお、ジフルオロメタンは高圧ガスであり、含有比率が高いと冷凍機の効率を高めるが、GWPが高くなり、また、冷媒と冷凍機油の相溶性が低下する。一方、テトラフルオロプロペンはGWPが低いため、含有比率が高いと環境に優しい

ものとなるが、安定性に劣るため作動流体の安定性が低下する。

[0030] 本実施形態における冷媒（混合冷媒）の地球温暖化係数は、好ましくは500以下であり、300以下であることがより好ましい。なお、ハイドロフルオロエタンを用いず、ジフルオロメタンとテトラフルオロプロペンとのみの混合によっても地球温暖化係数を低くすることができるが、その場合は圧力の低いテトラフルオロプロペンの含有比率が大きくなる。その結果、冷凍機の効率を高めることができず、安定性も悪くなる。

[0031] 本実施形態における冷媒は、上記の3種以外の成分を更に含有することができるが、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタンとジフルオロメタンとテトラフルオロプロペンの和が、冷媒全量を基準として、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0032] 上記の3種以外の成分としては、上記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタン以外ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒が挙げられる。

[0033] また、本実施形態における冷媒は、テトラフルオロプロペン以外の不飽和フッ化炭化水素を更に含有することができる。かかる不飽和フッ化炭化水素としては、3又は5のフッ素原子を含むフルオロプロペンが好ましく、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（HFO-1225ye）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）のいずれかの1種または2種以上の混合物であることが好ましい。冷媒物性の観点からは、HFO-1225yeが好ましい。

[0034] [冷凍機油]

本実施形態における冷凍機油はポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物から選ばれる少なくとも1種を基油として含有し、該基油の炭素／酸素モル比は2.5以上5.8以下である。基油中の炭素及び酸素については、一般的な元素分析法により定量分析することができる。炭素分析については燃焼により二酸化炭素に変換した後の熱伝

導度法やガスクロマトグラフィー法などがあり、酸素分析については炭素により一酸化炭素に導き定量分析する炭素還元法が一般的であり、S h u t z e - U n t e r z a u c h e r法が広く実用化されている。

[0035] なお、基油が2種以上の混合基油である場合、混合基油の炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下である限りにおいて、混合基油に含まれる各成分の炭素／酸素モル比は特に制限されないが、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物の各々の炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下であることが好ましい。これらの好ましい例については後述する。

[0036] [ポリオールエステル]

ポリオールエステルは、多価アルコールとカルボン酸とから合成されるエステルであり、炭素／酸素モル比が、好ましくは2.5以上5.8以下であり、より好ましくは3.2以上5.0以下であり、更に好ましくは4.0以上5.0以下である。カルボン酸としては、脂肪酸（1価脂肪族カルボン酸）、特には飽和脂肪酸が好ましく用いられ、その炭素数は4以上9以下が、特には5以上9以下が好ましい。ポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであっても良く、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであっても良く、また部分エステルと完全エステルの混合物であっても良いが、水酸基価が好ましくは10mg KOH/g以下、さらに好ましくは5mg KOH/g以下、最も好ましくは3mg KOH/g以下であることが好ましい。

[0037] [脂肪酸]

(a) 冷媒の主成分である上記一般式(A)で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンのうち、冷凍機油との相溶性に劣るジフルオロメタンの割合が多い場合、例えば冷媒中のジフルオロメタンの割合が40質量%以上の場合には、ポリオールエステルを構成する脂肪酸のうち、分岐脂肪酸の割合が50～100モル%、特には70～100モル%、更には90～100モル%が好ましい。

[0038] 炭素数4～9の分岐脂肪酸としては、具体的には、分岐状のブタン酸、分岐状のペンタン酸、分岐状のヘキサン酸、分岐状のヘプタン酸、分岐状のオクタン酸、分岐状のノナン酸が挙げられる。さらに具体的には、 α 位及び／または β 位に分岐を有する脂肪酸が好ましく、イソブタン酸、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸などが好ましく、中でも2-エチルヘキサン酸及び／または3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が最も好ましい。なお、炭素数4～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。

[0039] (b) 冷媒の主成分のうち、上記一般式(A)で示されるハイドロフルオロエタン及びジフルオロメタンの含有量の合計よりもテトラフルオロプロペンの含有量の合計が多い場合には、冷凍機油と相溶しやすくなることから、脂肪酸の内、直鎖脂肪酸の割合が50～95モル%、特に60～90モル%、更には70～85モル%が好ましい。

[0040] 炭素数4～9の直鎖脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸が挙げられる。中でもペンタン酸及び／またはヘプタン酸が、特に両者の混合酸が最も好ましい。直鎖のペンタン酸の含有量は、特に相溶性の点から、30モル%以上が好ましく、他方、特に加水分解安定性の点から、50モル%以下、特に45モル%以下が好ましい。ヘプタン酸の含有量は、潤滑性の点から20モル%以上、特に25モル%以上が、更には30モル%以上好ましい。他方、特に加水分解安定性の点から、50モル%以下、好ましくは45モル%以下である。直鎖脂肪酸以外の分岐脂肪酸としては、炭素数5～9の分岐脂肪酸が、特に2-エチルヘキサン酸及び／または3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が好ましい。3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の含有量は、特に加水分解安定性の点から、5モル%以上、特に10モル%以上が好ましく、他方、特に相溶性及び潤滑性の点から、30モル%以下、特に25%以下が好ましい。

[0041] 上記（b）の場合の好ましい脂肪酸としては、具体的には、直鎖のペンタン酸及び直鎖のヘプタン酸と3，5，5－トリメチルヘキサン酸の混合酸が好ましく、この混合酸が直鎖のペンタン酸を30～50モル%、直鎖のヘプタン酸を20～50モル%及び3，5，5－トリメチルヘキサン酸を5～30モル%含有するものであることがより好ましい。

[0042] [多価アルコール]

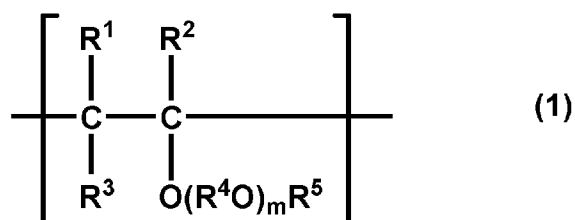
ポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、水酸基を2～6個有する多価アルコールが好ましく用いられる。多価アルコールの炭素数としては、4～12、特には5～10が好ましい。ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ－（トリメチロールプロパン）、トリ－（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ－（ペンタエリスリトール）などのヒンダードアルコールが好ましい。冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることからペンタエリスリトールまたはペンタエリスリトールとジ－（ペンタエリスリトール）の混合エステルが最も好ましい。

[0043] [ポリビニルエーテル]

ポリビニルエーテルの炭素／酸素モル比は、好ましく2.5以上5.8以下であり、より好ましくは3.2以上5.8以下であり、更に好ましくは4.0以上5.0以下である。炭素／酸素モル比がこの範囲未満では吸湿性が高くなり、この範囲を超えると相溶性が低下する。また、ポリビニルエーテルの重量平均分子量は、好ましくは200以上3000以下、より好ましくは500以上1500以下である。

[0044] 本実施形態において好ましく用いられるポリビニルエーテルは、下記一般式（1）で表される構造単位を有する。

[化2]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は前記ポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 $R^1 \sim R^5$ は構造単位毎に同一であっても異なってもよく、一の構造単位において m が2以上である場合には、複数の R^4O は同一でも異なってもよい。]

[0045] 上記一般式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 は、少なくとも1つが水素原子、特には全てが水素原子であることが好ましい。一般式(1)における m は0以上10以下、特には0以上5以下が、更には0であることが好ましい。一般式(1)における R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられ、アルキル基、特には炭素数1以上5以下のアルキル基が好ましい。

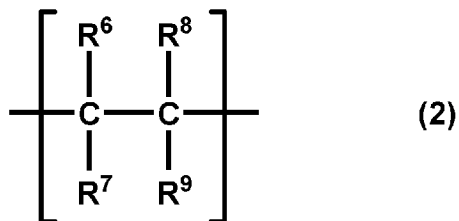
[0046] 本実施形態におけるポリビニルエーテルは、一般式(1)で表される構造単位が同一である単独重合体であっても、2種以上の構造単位で構成される共重合体であってもよいが、共重合体とすることにより、相溶性を満足しつつ潤滑性、絶縁性、吸湿性等を一層向上させることができる効果がある。この際、原料となるモノマーの種類、開始剤の種類ならびに共重合体の比率を選ぶことにより、油剤の上記性能を目的レベルに合わせることが可能となる。従って、冷凍システムあるいは空調システムにおけるコンプレッサの型式、潤滑部の材質及び冷凍能力や冷媒の種類等により異なる潤滑性、相溶性等の要求に応じた油剤を自在に得ることができるという効果がある。共重合体はブロック共重合体またはランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0047] 本実施形態にかかるポリビニルエーテルが共重合体である場合、当該共重合体は、上記一般式(1)で表され且つ R^5 が炭素数1～3のアルキル基である構造単位(1-1)と、上記一般式(1)で表され且つ R^5 が炭素数3～20、好ましくは3～10、更に好ましくは3～8のアルキル基である構造単

位（１－２）と、を含むことが好ましい。構造単位（１－１）における R^5 としてはエチル基が特に好ましく、また、構造単位（１－２）における R^5 としてはイソブチル基が特に好ましい。さらに、本実施形態に係るポリビニルエーテルが上記の構造単位（１－１）及び（１－２）を含む共重合体である場合、構造単位（１－１）と構造単位（１－２）とのモル比は、５：９５～９５：５が好ましく、２０：８０～９０：１０がより好ましく、更には７０：３０～９０：１０が好ましい。当該モル比が上記範囲を逸脱する場合は冷媒との相溶性が不十分となり、また、吸湿性が高くなる傾向にある。

[0048] 本実施形態に係るポリビニルエーテルは、上記一般式（１）で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記一般式（２）で表される構造単位をさらに含む共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体またはランダム共重合体のいずれであってもよい。

[化3]

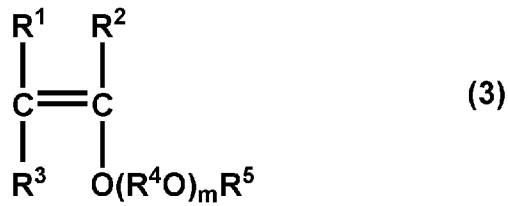


[式中、 $R^6 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基を示す。]

[0049] [ポリビニルエーテルの末端構造]

本実施形態におけるポリビニルエーテルは、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。一般式（１）で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーとしては、下記一般式（３）で表されるモノマーが好適である。

[化4]

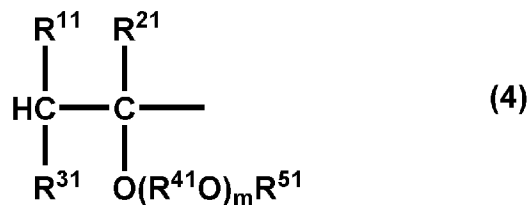


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m は、それぞれ一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m と同一の定義内容を示す。]

[0050] 本実施形態におけるポリビニルエーテルとしては、以下の末端構造を有するものが好適である。

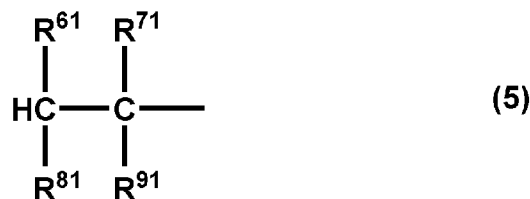
(A) 一方の末端が、一般式(4)または(5)で表され、かつ他方の末端が一般式(6)または(7)で表される構造を有するもの。

[化5]



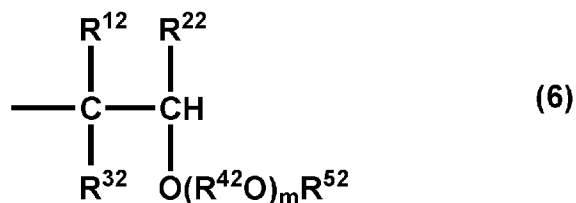
[式中、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{41} は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{51} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m はポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 m が2以上の場合には、複数の R^{41}O は同一でも異なっていてもよい。]

[化6]



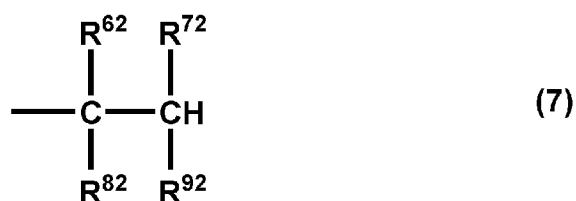
[式中、 R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} 及び R^{91} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。]

[化7]



[式中、 R^{12} 、 R^{22} 及び R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{42} は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{52} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m はポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 m が2以上の場合には、複数の R^{42}O は同一でも異なってもよい。]

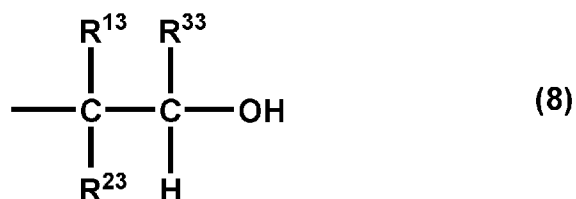
[化8]



[式中、 R^{62} 、 R^{72} 、 R^{82} 及び R^{92} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。]

[0051] (B) 一方の末端が上記一般式(4)または(5)で表され、かつ他方の末端が下記一般式(8)で表される構造を有するもの。

[化9]



[式中、 R^{13} 、 R^{23} 及び R^{33} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示す。]

[0052] このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油の主成分として好適である。

(1) 一方の末端が一般式(5)または(6)で表され、かつ他方の末端が一般式(7)または(8)で表される構造を有し、一般式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 が共に水素原子、 m が0～4の数、 R^4 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^5 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が一般式(5)で表され、かつ他方の末端が一般式(7)で表される構造を有し、一般式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 が共に水素原子、 m が0～4の数、 R^4 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^5 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(3) 一方の末端が一般式(5)または(6)で表され、かつ他方の末端が一般式(7)または(8)で表される構造を有し、一般式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 が共に水素原子、 m が0～4の数、 R^4 が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^5 が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 上記(1)～(3)の各々であって、一般式(1)における R^5 が炭素数1～3の炭化水素基である構造単位と該 R^5 が炭素数3～20の炭化水素基である構造単位を有するもの。

[0053] [ポリビニルエーテルの製造]

本実施形態におけるポリビニルエーテルは、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(1)で表される構造単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

[0054] 本実施形態にかかるポリビニルエーテルは、前記したように炭素／酸素モル比が所定の範囲にあることが必要であるが、原料モノマーの炭素／酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素／酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素／酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の小さなポリマーが

得られる。なお、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素／酸素モル比より炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

[0055] また、上記一般式（１）で表されるポリビニルエーテルの製造工程において、副反応を起こして分子中にアリール基などの不飽和基が形成される場合がある。ポリビニルエーテル分子中に不飽和基が形成されると、ポリビニルエーテル自体の熱安定性が低下する、重合物を生成してスラッジを生成する、あるいは抗酸化性（酸化防止性）が低下して過酸化物を生成するといった現象が起こりやすくなる。特に、過酸化物が生成すると、分解してカルボニル基を有する化合物を生成し、さらにカルボニル基を有する化合物がスラッジを生成してキャピラリ詰まりが起こりやすくなる。このため、本実施形態に係るポリビニルエーテルとしては、不飽和基等に由来する不飽和度が低いものが好ましく、具体的には 0.04 meq/g 以下であることが好ましく、 0.03 meq/g 以下であることがより好ましく、 0.02 meq/g 以下であることが最も好ましい。また、過酸化物価は 10.0 meq/kg 以下であることが好ましく、 5.0 meq/kg 以下であることがより好ましく、 1.0 meq/kg であることが最も好ましい。さらに、カルボニル価は、 100 重量ppm以下であることが好ましく、 50 重量ppm以下であることがより好ましく、 20 重量ppm以下であることが最も好ましい。

[0056] なお、本発明における不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価とは、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本発明における不飽和度とは、試料にウィス液（ ICl －酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰の ICl をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（ meq/g ）をいい；本発明における過酸化物価とは、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウ

ムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料 1 k g に対するミリ当量数に換算した値 (meq / kg) をいい；本発明におけるカルボニル価とは、試料に 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の 480 nm における吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値 (重量 ppm) をいう。また、水酸基価は特に限定されないが、10 mg KOH / g、好ましくは 5 mg KOH / g、さらに好ましくは 3 mg KOH / g であるのが望ましい。

[0057] [ポリアルキレングリコール化合物]

本実施形態におけるポリアルキレングリコール (PAG) 化合物の炭素／酸素モル比は、好ましくは 2.5 以上 5.8 以下であり、好ましくは 2.5 以上 4.0 以下であり、更に好ましくは 2.7 以上 3.5 以下である。モル比がこの範囲未満では吸湿性が高く、電気絶縁性が低くなり、この範囲を超えると相溶性が低下する。当該ポリアルキレングリコール化合物の重量平均分子量は、好ましくは 200 以上 3000 以下、より好ましくは 500 以上 1500 以下である。

[0058] [ポリアルキレングリコールの構造単位]

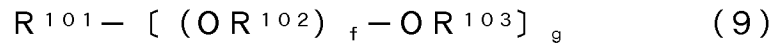
ポリアルキレングリコールは種々の化学構造のものがあるが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが基本化合物で、単位構造はオキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレンであり、それぞれモノマーであるエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを原料として、開環重合により得ることができる。

[0059] [ポリアルキレングリコール化合物の合成、末端構造]

合成時、アルコールを開始剤として用いることが多く、重合物 (ポリマー) の一方の末端が開始剤とのエーテル結合であり、他端が水酸基 ($-\text{OH}$) であるものが一般的である。しかし、他端の水酸基をエーテル化あるいはエステル化して封鎖した、ポリアルキレングリコールの両末端封鎖化合物は、

水酸基が残存するものより低吸湿性となる。ただし、エステルは、条件によっては加水分解することから、両末端がエーテル結合のものが好ましい。

[0060] ポリアルキレングリコールとしては、例えば下記一般式（９）で表される化合物が挙げられる。



[式（９）中、 R^{101} は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアシル基または水酸基を２～８個有する化合物の残基を表し、 R^{102} は炭素数２～４のアルキレン基を表し、 R^{103} は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアシル基を表し、 f は１～８０の整数を表し、 g は１～８の整数を表す。]

[0061] 上記一般式（９）において、 R^{101} 、 R^{103} で表されるアルキル基は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。当該アルキル基の炭素数は好ましくは１～１０であり、より好ましくは１～６である。アルキル基の炭素数が１０を超えると作動媒体との相溶性が低下する傾向にある。

[0062] また、 R^{101} 、 R^{103} で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アシル基の炭素数は、好ましくは２～１０であり、より好ましくは２～６である。当該アシル基の炭素数が１０を超えると作動媒体との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。

[0063] R^{101} 、 R^{103} で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基である場合、 R^{101} 、 R^{103} で表される基は同一でも異なってもよい。さらに、 g が２以上の場合は、同一分子中の複数の R^{101} 、 R^{103} で表される基は同一でも異なってもよい。

[0064] R^{101} で表される基が水酸基を２～８個有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。

[0065] 上記一般式（９）で表されるポリアルキレングリコールの中でも、 R^{101} 、 R^{103} のうちの少なくとも１つがアルキル基（より好ましくは炭素数１～４のアルキル基）であることが好ましく、特にメチル基であることが作動媒体との相溶性の点から好ましい。

- [0066] さらに、熱・化学安定性の点から、 R^{101} と R^{103} との双方がアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であることが好ましく、とりわけ双方がメチル基であることが好ましい。
- [0067] 製造容易性およびコストの点から、 R^{101} または R^{103} のいずれか一方がアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であり、他方が水素原子であることが好ましく、とりわけ一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが好ましい。また、潤滑性およびスラッジ溶解性の点からは、 R^{101} および R^{103} の双方が水素原子であることが好ましい。
- [0068] 上記一般式（9）中の R^{102} は炭素数2～4のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、 OR^{102} で表される繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。同一分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよく、また、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。
- [0069] 上記一般式（9）で表されるポリアルキレングリコールの中でも、作動媒体との相溶性および粘度－温度特性の観点からは、オキシエチレン基（EO）とオキシプロピレン基（PO）とを含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度－温度特性の点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合（ $EO / (PO + EO)$ ）が0.1～0.8の範囲にあることが好ましく、0.3～0.6の範囲にあることがより好ましい。
- [0070] また、吸湿性や熱・酸化安定性の点では $EO / (PO + EO)$ の値が0～0.5の範囲にあることが好ましく、0～0.2の範囲にあることがより好ましく、0（すなわちプロピレンオキサイド単独重合体）であることが最も好ましい。
- [0071] 上記一般式（9）中の f は、オキシアルキレン基 OR^{102} の繰り返し数（重合度）を表し、1～80の整数である。また、 g は1～8の整数である。例えば R^{101} がアルキル基またはアシル基である場合、 g は1である。 R^{101} が

水酸基を2～8個有する化合物の残基である場合、 g は当該化合物が有する水酸基の数となる。

[0072] また、 f と g との積($f \times g$)については特に制限されないが、前記した冷凍機用潤滑油としての要求性能をバランスよく満たすためには、 $f \times g$ の平均値が6～80となるようにすることが好ましい。

[0073] 一般式(9)で表されるポリアルキレングリコールの数平均分子量は好ましくは500～3000、さらに好ましくは600～2000、より好ましくは600～1500であり、 n は当該ポリアルキレングリコールの数平均分子量が上記の条件を満たすような数であることが好ましい。ポリアルキレングリコールの数平均分子量が低すぎる場合には冷媒共存下での潤滑性が不十分となる。他方、数平均分子量が高すぎる場合には、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害が起こりやすくなる。

[0074] ポリアルキレングリコールの水酸基価は特に限定されないが、100mg KOH/g以下、好ましくは50mg KOH/g以下、さらに好ましくは30mg KOH/g以下、最も好ましくは10mg KOH/g以下であるのが望ましい。

[0075] 本実施形態に係るポリアルキレングリコールは、従来より公知の方法を用いて合成することができる(「アルキレンオキシド重合体」、柴田満太他、海文堂、平成2年11月20日発行)。例えば、アルコール($R^{101}OH$; R^{101} は上記一般式(9)中の R^{101} と同一の定義内容を表す)に所定のアルキレンオキシドの1種以上を付加重合させ、さらに末端水酸基をエーテル化もしくはエステル化することによって、上記一般式(9)で表されるポリアルキレングリコールが得られる。なお、上記の製造工程において異なる2種以上のアルキレンオキシドを使用する場合、得られるポリアルキレングリコールはランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよいが、より酸化安定性および潤滑性に優れる傾向にあることからブロック共重合体であることが好ましく、より低温流動性に優れる傾向にあることからランダ

ム共重合体であることが好ましい。

[0076] 本実施形態に係るポリアルキレングリコールの100℃における動粘度は5～20 mm²/sであることが好ましく、好ましくは6～18 mm²/s、より好ましくは7～16 mm²/s、さらに好ましくは8～15 mm²/s、最も好ましくは10～15 mm²/sである。100℃における動粘度が前記下限値未満であると冷媒共存下での潤滑性が不十分となり、他方、前記上限値を超えると、冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害が起こりやすくなる。また、当該ポリアルキレングリコールの40℃における動粘度は、40℃における動粘度が10～200 mm²/sであることが好ましく、20～150 mm²/sであることがより好ましい。40℃における動粘度が10 mm²/s未満であると潤滑性や圧縮機の密閉性が低下するという傾向にあり、また、200 mm²/sを越えると、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害が起こりやすくなる傾向にある。

[0077] また、上記一般式(9)で表されるポリアルキレングリコールの流動点は-10℃以下であることが好ましく、-20～-50℃であることがより好ましい。流動点が-10℃以上のポリアルキレングリコールを用いると、低温時に冷媒循環システム内で冷凍機油が固化しやすくなる傾向にある。

[0078] また、上記一般式(9)で表されるポリアルキレングリコールの製造工程において、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドが副反応を起こして分子中にアリアル基などの不飽和基が形成される場合がある。ポリアルキレングリコール分子中に不飽和基が形成されると、ポリアルキレングリコール自体の熱安定性が低下する、重合物を生成してスラッジを生成する、あるいは抗酸化性(酸化防止性)が低下して過酸化物を生成するといった現象が起こりやすくなる。特に、過酸化物が生成すると、分解してカルボニル基を有する化合物を生成し、さらにカルボニル基を有する化合物がスラッジを生成してキャピラリ詰まりが起こりやすくなる。

[0079] したがって、本実施形態に係るポリアルキレングリコールとしては、不飽和基等に由来する不飽和度が低いものが好ましく、具体的には 0.04 meq/g 以下であることが好ましく、 0.03 meq/g 以下であることがより好ましく、 0.02 meq/g 以下であることが最も好ましい。また、過酸化物価は 10.0 meq/kg 以下であることが好ましく、 5.0 meq/kg 以下であることがより好ましく、 1.0 meq/kg であることが最も好ましい。さらに、カルボニル価は、 100 重量ppm以下であることが好ましく、 50 重量ppm以下であることがより好ましく、 20 重量ppm以下であることが最も好ましい。

[0080] 本実施形態において、不飽和度、過酸化物価およびカルボニル価の低いポリアルキレングリコールを得るためには、プロピレンオキサイドを反応させる際の反応温度を 120°C 以下（より好ましくは 110°C 以下）とすることが好ましい。また、製造に際してアルカリ触媒を使用することがあれば、これを除去するために無機系の吸着剤、例えば、活性炭、活性白土、ベントナイト、ドロマイト、アルミノシリケート等を使用すると、不飽和度を減ずることができる。また、当該ポリアルキレングリコールを製造または使用する際に酸素との接触を極力避けたり、酸化防止剤を添加することによっても過酸化物価またはカルボニル価の上昇を防ぐことができる。

[0081] 本実施形態におけるポリアルキレングリコール化合物は、炭素／酸素モル比が所定の範囲であることが必要であるが、原料モノマーのタイプ、混合比を選定、調節することにより、該モル比が前記範囲にある重合体を製造することができる。

[0082] 冷凍機油中のポリオールエステル、ポリビニルエーテルあるいはポリアルキレングリコール化合物の含有量は、潤滑性、相溶性、熱・化学的安定性、電気絶縁性など冷凍機油に要求される特性に優れるためには、冷凍機油全量を基準として、合計で 80 質量%以上、特には 90 質量%以上が好ましい。基油として、後述のポリオールエステル、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール化合物以外に、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物

、アルキルベンゼン等の炭化水素系油、ならびにカーボネート、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。酸素を含有する合成油としては、上記の中でもカーボネート、ケトンが好ましく用いられる。

[0083] 冷凍機油の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度は、好ましくは3～1000mm²/s、より好ましくは4～500mm²/s、最も好ましくは5～400mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは1～100mm²/s、より好ましくは2～50mm²/sとすることができる。

[0084] 冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10⁹Ω・m以上、より好ましくは1.0×10¹⁰Ω・m以上、最も好ましくは1.0×10¹¹Ω・m以上とすることができる。特に、密閉型の冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値を意味する。

[0085] 冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、冷凍機油の熱・化学的安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

[0086] 冷凍機油の酸価は特に限定されないが、冷凍機または配管に用いられている金属への腐食を防止するため、及び本実施形態に係る冷凍機油に含有されるエステルを分解を防止するため、好ましくは0.1mgKOH/g以下、より好ましくは0.05mgKOH/g以下とすることができる。なお、本発明において、酸価とは、JISK 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した酸価を意味する。

[0087] 冷凍機油の灰分は特に限定されないが、本実施形態に係る冷凍機油の熱・化学的安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは100p

p m以下、より好ましくは50 p p m以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、J I S K 2 2 7 2「原油及び石油製品の灰分ならびに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した灰分の値を意味する。

[0088] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、必要に応じてさらに各種添加剤を配合した形で使用することもできる。なお、以下の説明において、添加剤の含有量については、冷凍機油組成物全量を基準として示すが、冷凍機用作動流体組成物におけるこれらの成分の含有量は、冷凍機油組成物全量を基準とし、含有量は5質量%以下、特には、2質量%以下が好ましい。

[0089] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、チオリン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルコール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

[0090] また、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、その熱・化学的安定性をさらに改良するために、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、アリルオキシラン化合物、アルキルオキシラン化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル及びエポキシ化植物油から選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を含有することができる。

[0091] また、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来公知の冷凍機油用添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清

浄分散剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0092] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するルームエアコン、冷蔵庫、あるいは開放型または密閉型のカーエアコンに好ましく用いられる。また、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機油は、除湿機、給湯器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等に好ましく用いられる。さらに、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機油は、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく用いられる。

実施例

[0093] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0094] [冷凍機油]

まず、以下に示す基油1～5に酸化防止剤であるジ-*t*er-ブチル-p-クレゾール(DBPC)を0.1質量%添加し、冷凍機油1～5を調製した。冷凍機油1～5の各種性状を表1に示す。

[基油]

基油1：2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸（混合比（モル比）：50／50）とペンタエリスリトールとのエステル。炭素／酸素モル比：4.8

基油2：*n*-ペンタン酸、*n*-ヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸（混合比（モル比）：40／40／20）とペンタエリスリトールとのエステル。炭素／酸素モル比：3.3

基油3：オレイン酸とトリメチロールプロパンのエステル。炭素／酸素モル比：9.8

基油4：エチルビニルエーテルとイソブチルビニルエーテルの共重合体（エチルビニルエーテル／イソブチルビニルエーテル＝7／1（モル比））。重量平均分子量：910、炭素／酸素モル比：4.3

基油 5：ポリプロピレングリコールの両末端をメチルエーテル化した化合物。
重量平均分子量：1100、炭素／酸素モル比：2.9

基油 6：ポリオキシエチレングリコールとポリオキシプロピレングリコール
の共重合体であって、片末端をメチルエーテル化した化合物。重量平均分子
量：1700、炭素／酸素モル比：2.7

[0095] [表1]

	冷凍機油 1	冷凍機油 2	冷凍機油 3	冷凍機油 4	冷凍機油 5	冷凍機油 6
基油	基油 1	基油 2	基油 3	基油 4	基油 5	基油 6
炭素／酸素モル比	4.8	3.3	9.8	4.3	2.9	2.7
40℃における動粘度 [mm ² /s]	68.3	28.5	48.3	66.4	46.5	73.2
100℃における動粘度 [mm ² /s]	8.31	5.50	9.20	8.15	9.70	15.3
体積抵抗率 [Ω・m]	5×10^{11}	6×10^{11}	5×10^{11}	9×10^{10}	1×10^9	1×10^9
水分含有量 [ppm]	45	56	50	87	95	97
酸価 [mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
水酸基 [mgKOH/g]	2.1	1.8	2.0	1.5	4.8	7.5
灰分 [質量 ppm]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0096] [実施例 1～8、比較例 1～12]

実施例 1～8 及び比較例 1～12 においては、それぞれ上記の冷凍機油 1～6 のいずれかと、表 2～4 に示す冷媒とを組み合わせた冷凍機用作動流体組成物について、以下に示す評価試験を実施した。なお、後述するように、冷凍機用作動流体組成物における冷媒と冷凍機油との質量比は、試験ごとに変更した。

[0097] 冷媒としては、以下のものを用いた。混合冷媒 A は高効率化できる冷媒特性とすることを優先し、GWP については 500 以下の 487 とした。混合冷媒 B はさらに低 GWP 化を図り 300 以下の 288 とした。なお、HFC-134a は現在広く使われており、GWP が 1300 と高い冷媒であるが、比較のために使用した。

[冷媒]

混合冷媒 A：HFC-134a／HFC-32／HFO-1234yf = 15／43／42（質量比、GWP：487）

混合冷媒 B：HFC-134a／HFC-32／HFO-1234yf = 10／23／67（質量比、GWP：288）

H F C - 3 2 : ジフルオロメタン (GWP : 6 7 5)

H F O - 1 2 3 4 y f : 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (GWP : 4)

H F C - 1 3 4 a : 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (GWP : 1 3 0 0)

[0098] 次に、実施例 1～8 及び比較例 1～12 の冷凍機用作動流体組成物について、以下に示す評価試験を実施した。その結果を表 2～4 に示す。

[0099] [相溶性の評価]

J I S - K - 2 2 1 1 「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠し、混合冷媒を含む上記冷媒のそれぞれ 18 g に対して冷凍機油を 2 g 配合し、冷媒と冷凍機油とが 0℃において相互に溶解しているかを観察した。得られた結果を表 2～4 に示す。表中、「相溶」は冷媒と冷凍機油とが相互に溶解したことを意味し、「分離」は冷媒と冷凍機油とが 2 層に分離したことを意味する。

[0100] [熱・化学的安定性の評価]

J I S - K - 2 2 1 1 に準拠し、水分を 100 ppm 以下に調整した冷凍機油（初期色相 L 0.5）1 g と、上記の各種冷媒 1 g と、触媒（鉄、銅、アルミの各線）とをガラス管に封入した後、鉄製の保護管に入れ 175℃に加熱して 1 週間保持し試験した。試験後に、冷凍機油の色相及び触媒の色変化を評価した。色相は、A S T M

D 1 5 6 に準拠して評価した。また、触媒の色変化は、外観を目視で観察し、変化なし、光沢なし、黒化のいずれに該当するかを評価した。光沢なし、黒化の場合は冷凍機油と冷媒の混合液体、つまり作動流体が劣化しているといえる。得られた結果を表 2～4 に示す。

[0101]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
冷凍機油		冷凍機油 1	冷凍機油 1	冷凍機油 2	冷凍機油 2	冷凍機油 4	冷凍機油 4
冷媒		混合冷媒 A	混合冷媒 B	混合冷媒 A	混合冷媒 B	混合冷媒 A	混合冷媒 B
GWP		487	288	487	288	487	288
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・化学 安定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒の外観 Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒の外観 Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

[0102] [表3]

		実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
冷凍機油		冷凍機油 5	冷凍機油 6	冷凍機油 3	冷凍機油 3	冷凍機油 3	冷凍機油 3	冷凍機油 3
冷媒		混合冷媒 B	混合冷媒 B	混合冷媒 A	混合冷媒 B	HFC-134a	HFC-32	HFO- 1234yf
GWP		288	288	487	288	1300	675	4
相溶性		相溶	相溶	分離	分離	分離	分離	分離
熱・化学 安定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L1.0
	触媒の外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	光沢なし
	触媒の外観 Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	光沢なし
	触媒の外観 Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

[0103] [表4]

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
冷凍機油		冷凍機油 1	冷凍機油 1	冷凍機油 2	冷凍機油 4	冷凍機油 4	冷凍機油 5	冷凍機油 6
冷媒		HFC-32	HFO- 1234yf	HFC-32	HFO- 1234yf	HFC-32	HFO- 1234yf	HFC-32
GWP		675	4	675	4	675	4	675
相溶性		分離	相溶	分離	相溶	分離	相溶	分離
熱・化学 安定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L1.0	L0.5	L1.0	L0.5	L2.0	L0.5
	触媒の外観 Cu	変化なし	光沢なし	変化なし	光沢なし	変化なし	光沢なし	変化なし
	触媒の外観 Fe	変化なし	光沢なし	変化なし	光沢なし	変化なし	光沢なし	変化なし
	触媒の外観 Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

産業上の利用可能性

[0104] 本発明は、特定のハイドロフルオロエタンとジフルオロメタンとテトラフルオロプロペンを含むGWPの低い冷媒が用いられる冷凍機に使用される作動流体組成物であり、圧縮機、凝縮器、絞り装置、蒸発器等を有し、これらの間で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍システムで、特に、ロータリータイプ、スイングタイプ、スクロールタイプ圧縮機等の圧縮機を有する冷凍機の作動流体として、安全に用いることができ、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、カーエアコン、産業用冷凍機等のより低い燃焼性が求められる分野で好適に使用できる。

請求の範囲

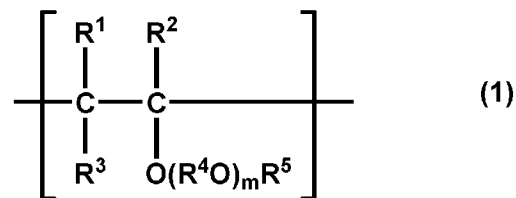
- [請求項1] 下記一般式（A）で示されるハイドロフルオロエタン、ジフルオロメタン及びテトラフルオロプロペンを含む冷媒と、
 ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコール化合物から選ばれる少なくとも1種を基油として含有し、該基油の炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下である冷凍機油と、
 を含む冷凍機用作動流体組成物。
- $$C_2H_nF_{6-n} \quad (A)$$
- [式中、nは1または2を示す。]
- [請求項2] 前記冷媒が、冷媒100質量部に対して、前記ハイドロフルオロエタン5～40質量部、前記ジフルオロメタン20～60質量部及び前記テトラフルオロプロペン20～70質量部を含む、請求項1に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項3] 前記冷媒と前記冷凍機油の質量比が90：10～30：70である、請求項1または2に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項4] 前記ハイドロフルオロエタンが1，1，1，2-テトラフルオロエタンであり、前記冷媒の地球温暖化係数が500以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項5] 前記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリオールエステルを含むし、該ポリオールエステルが、炭素数4～9の脂肪酸と炭素数4～12の多価アルコールとから合成されるポリオールエステルである、請求項1～4のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項6] 前記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリアルキレングリコール化合物を含むし、該ポリアルキレングリコール化合物が、プロピレンオキシドの単独重合鎖またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの共重合鎖を有し、その両末端の少なくとも一方がエーテル結合で封鎖された化合物である、請求項1～5のいずれ

か一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[請求項7]

前記基油が炭素／酸素モル比が2.5以上5.8以下のポリビニルエーテルを含有し、該ポリビニルエーテルが下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリビニルエーテルである、請求項1～6のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は前記ポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は構造単位毎に同一であっても異なってもよく、一の構造単位において m が2以上である場合には、複数の R^4O は同一でも異なってもよい。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)i,
C10M105/38(2006.01)i, C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i,
C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M169/04, C09K5/04, C10M105/18, C10M105/38, C10M107/24, C10M107/34,
C10N30/00, C10N30/06, C10N30/08, C10N30/10, C10N40/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/118733 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims 1, 8, 12, 13; paragraphs [0123], [0124], [0127], [0128] & JP 2011-202032 A & US 2013/0012420 A1 & EP 2551334 A1 & CN 102791840 A	1-7
Y	WO 2011/023923 A1 (MEXICHEM AMANCO HOLDING S.A. DE C.V.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1, 19, 24, 28; page 6, line 25 to page 7, line 21 & JP 2013-503230 A & US 2012/0298909 A1 & EP 2470617 A1 & CN 102712837 A & KR 10-2012-0045059 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2013 (20.06.13)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059316

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/059677 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 27 May 2010 (27.05.2010), claim 1; page 14, table 1; page 17, lines 24 to 30 & JP 2012-509390 A & US 2010/0122545 A1 & EP 2367601 A1 & CN 102215917 A & KR 10-2011-0095896 A	1-7
A	WO 2010/047116 A1 (Panasonic Corp.), 29 April 2010 (29.04.2010), claims 1, 4, 6; paragraphs [0015] to [0017] & JP 2010-121927 A & EP 2339271 A1 & CN 102203526 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059316

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C10N30/10 (2006.01)n, *C10N40/30* (2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M169/04, C09K5/04, C10M105/18, C10M105/38, C10M107/24, C10M107/34, C10N30/00, C10N30/06, C10N30/08, C10N30/10, C10N40/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/118733 A1 (出光興産株式会社) 2011.09.29, 請求項 1、8、12、13、[0123]、[0124]、[0127]、[0128] & JP 2011-202032 A & US 2013/0012420 A1 & EP 2551334 A1 & CN 102791840 A	1-7
Y	WO 2011/023923 A1 (MEXICHEM AMANCO HOLDING S.A. DE C.V.) 2011.03.03, 請求項 1、19、24、28、第6頁第25行—第7頁第21行 & JP 2013-503230 A & US 2012/0298909 A1 & EP 2470617 A1 & CN 102712837 A & KR 10-2012-0045059 A	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安積 高靖

4 V

3 8 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/059677 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.05.27, 請求項 1、第 1 4 頁表 1、第 1 7 頁第 2 4 - 3 0 行 & JP 2012-509390 A & US 2010/0122545 A1 & EP 2367601 A1 & CN 102215917 A & KR 10-2011-0095896 A	1-7
A	WO 2010/047116 A1 (パナソニック株式会社) 2010.04.29, 請求項 1、 4、6、[O O 1 5] - [O O 1 7] & JP 2010-121927 A & EP 2339271 A1 & CN 102203526 A	1-7